Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

JÖRG HASSE

aus Neumünster

— Göttingen 1959 —

Referent: Professor Dr. R. Hilsch

Korreferent: Professor Dr. E. Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1959

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Physik"

Bd. 157 (1959)

D 7

Zeitschrift für Physik 157, 166—188 (1959)

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Der Einfluß von Gitterstörungen auf die optischen Eigenschaften von Metallschichten*

Von

JÖRG HASSE

Mit 13 Figuren im Text

(Eingegangen am 30. Juli 1959)

* Über Teile dieser Arbeit wurde auf der Physikertagung 1958 in Essen berichtet. [Phys. Verh. **9**, 246 (1958)].

By condensation of metals from the vapour onto a cooled substrate an especially high degree of disorder can be frozen in. Such strongly disordered films show essential changes of their properties. This paper deals with optical studies of such films of Bi, Ga, Sn and Ag. Reflectivity and transmission and their changes during annealing are measured in the spectral range from 0,25 to 4 microns. There is reasonable agreement with results of other measurements e.g. Hall-voltage, electrical resistance and electron diffraction. Optical constants and their changes during annealing are calculated in the range from 0,8 to 4 microns by approximation formulas. The high disorder produces similar anomalies of the optical constants as observed so far at extremely thin films. Concentrations and collision frequencies of free electrons are determined by means of the Drude theory. These values, obtained by a purely optical method are compared to results of electrical measurements and show satisfactory agreement.

1. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften fester Körper werden in hohem Maße vom Aufbau ihres Gitters bestimmt. Störungen in der Gitterstruktur können schon in sehr geringer Konzentration zu erheblichen Veränderungen vieler Eigenschaften führen. Die Erforschung fehlgeordneter Gitter ist daher zu einer wichtigen Aufgabe der Festkörperphysik geworden.

Durch die Methode der abschreckenden Kondensation[1] gelingt es, in dünnen Schichten einen besonders hohen Grad von Fehlordnung einzufrieren. Dazu werden die Substanzen aus der Dampfphase auf gekühlte Unterlagen kondensiert. Beim Erwärmen scheidet sich ein von der erreichten Temperatur abhängiger Anteil an Gitterstörungen wieder aus. Man kann dadurch an der gleichen Schicht verschiedene Fehlstellenkonzentrationen nacheinander einstellen und deren Einfluß auf die zu messenden Größen verfolgen.

[1] Buckel, W., u. R. Hilsch: Z. Physik **132**, 420 (1952).

An solchen stark gestörten Schichten ist in mehreren Arbeiten der elektrische Widerstand[2,3], die Supraleitung, der Hall-Effekt[4], die Fehlordnungsenergie[5] und die kristalline Struktur[6] eingehend untersucht und mit den Eigenschaften ausgetemperter Schichten verglichen worden. Optische Messungen über den gestörten Zustand liegen fast nur über Nichtmetalle vor[7,8], da diese sich wegen ihrer übersichtlicheren Absorptionsspektren meist besser deuten lassen. Im Laufe der vorliegenden Arbeit sollen die Untersuchungen auf das optische Verhalten von fehlgeordneten Metallen ausgedehnt werden, über das es bislang lediglich von SUHRMANN u. Mitarb.[9,10] einige auf das Reflexionsvermögen beschränkte Messungen gibt.

Die Auswahl der Metalle erfolgt gemäß den bisher erzielten Ergebnissen, nach denen besonders bei Wismut und Gallium starke Änderungen zu erwarten sind. Die abschreckende Kondensation ermöglicht es hier, neue, zum Teil amorphe* Modifikationen mit völlig veränderten Eigenschaften zu stabilisieren. Beim Erwärmen der Schichten erfolgen Umwandlungen in normale kristalline Formen innerhalb sehr enger Temperaturbereiche. Ähnliches gelingt auch bei Zinn, wenn man zur Behinderung der Kristallisation einen Anteil von z.B. mehreren Atomprozenten Kupfer zusetzt. Neben diesen Metallen, die sehr auffällige Veränderungen zeigen, wird auch das Silber in die folgenden Untersuchungen mit einbezogen. Im Gegensatz zu den drei ersten Metallen liegen über die optischen Eigenschaften des Silbers im ungestörten Zustand eine ganze Reihe von Veröffentlichungen vor[11-13], so daß es besonders gute Vergleichsmöglichkeiten bietet.

Im folgenden soll nun versucht werden, aus Reflexions-, Durchlässigkeits- und Schichtdickenmessungen einen Überblick über das optische Verhalten der vier Metalle im Bereich von 0,25 bis 4,0 μ zu gewinnen. Soweit möglich, werden auch die optischen Konstanten berechnet und die Ergebnisse im Zusammenhang mit den oben erwähnten Arbeiten diskutiert.

---

* Im Sinne von röntgenamorph.

2 BUCKEL, W., u. R. HILSCH: Z. Physik **138**, 109 (1954).
3 NIEBUHR, J.: Z. Physik **132**, 468 (1952).
4 BUCKEL, W.: Z. Physik **154**, 474 (1959).
5 SANDER, W.: Z. Physik **147**, 361 (1957).
6 BUCKEL, W.: Z. Physik **138**, 136 (1954).
7 FISCHER, F.: Z. Physik **139**, 328 (1954).
8 MARTIENSSEN, W.: J. Phys. Chem. Solids **2**, 257 (1957).
9 SUHRMANN, R., u. G. BARTH: Z. Physik **103**, 133 (1936).
10 SUHRMANN, R., u. W. BERNDT: Z. Physik **115**, 17 (1940).
11 KRAUTKRÄMER, J.: Ann. d. Phys. **32**, 537 (1938).
12 GOOS, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936).
13 MURMANN, H.: Z. Physik **80**, 161 (1933).

2. Meßverfahren

Das Verhalten einer Metallschicht gegenüber elektromagnetischer Strahlung wird allgemein durch den komplexen Brechungsindex $\bar{n} = n - ik$ charakterisiert. Zur Bestimmung dieser Größe sind zwei unabhängige Messungen erforderlich, die sich auf sehr viele verschiedene Weisen durchführen lassen[14]. Im wesentlichen gibt es drei Gruppen von Meßmethoden. Die erste Gruppe enthält diejenigen Verfahren, die eine Analyse des Polarisationszustandes des reflektierten oder durchgelassenen Lichtes benutzen. In der zweiten Gruppe werden statt dessen die entsprechenden Intensitäten zur n, k-Bestimmung verwandt, während die letzte Gruppe die interferometrischen Methoden umfaßt.

Wegen der erforderlichen tiefen Temperaturen müssen die Schichten in einem Vakuumkühltopf hergestellt und anschließend im gleichen Gefäß ausgemessen werden. Alle die Verfahren, für die eine Winkelmessung notwendig ist, sind deshalb nur schwierig durchzuführen. Außerdem wird ein Wellenlängenbereich benutzt, der sich vom ultravioletten bis ins infrarote Spektralgebiet erstreckt. Daher scheiden auch interferometrische und Polarisations-Methoden aus, da diese sich ohne besonderen experimentellen Aufwand auf das sichtbare Spektralgebiet beschränken.

Als unter den gegebenen Voraussetzungen günstigstes Verfahren wird die Messung der reflektierten und durchgelassenen Intensität benutzt, ergänzt durch eine davon unabhängige Schichtdickenbestimmung. Die unmittelbare Anschaulichkeit der Meßgrößen ermöglicht dabei schon eine qualitative Deutung der Ergebnisse. Ein Nachteil ist hierbei die schwierige Berechnung der optischen Konstanten. Auf die damit zusammenhängenden Fragen wird im Kapitel 6 näher eingegangen.

3. Experimentelles

Der experimentelle Aufbau besteht aus einer Kälteapparatur zur Herstellung der Schichten und der zur Messung erforderlichen optischen Anordnung.

Die hier benutzte Kälteapparatur für den Temperaturbereich von 12 °K bis 350 °K ist im wesentlichen schon von R. KAISER[15] beschrieben worden. Sie enthält in einem äußeren Metallgefäß, in das zwei Quarzfenster eingekittet sind, drei konzentrisch angeordnete Behälter für die Kühlmittel. Der innerste Behälter trägt an seinem Boden einen Rahmen, auf dem ein durch Kugeln gelagerter Schlitten verschiebbar angeordnet ist. Auf diesem Schlitten ist neben einem Kohlewiderstand

[14] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 206. Stuttgart 1950.
[15] KAISER, R.: Z. Physik **132**, 482 (1952).

zur Temperaturmessung eine kristalline Quarzplatte als Schichtträger befestigt. Mittels einer Vakuumdurchführung läßt sich der Schlitten von außen verschieben. Eine eng anliegende Blende hält unerwünschtes Streulicht weitgehend zurück, was für die Messung kleiner Durchlässigkeiten wichtig ist. Für den Wärmekontakt zwischen dem Schlitten und dem festen Rahmen sorgt ein flexibles Silberband[7]. Zur Abhaltung von Wärmestrahlung und kondensierbaren Restgasen ist der Innenteil von zwei konzentrischen, mit den Kühlbehältern verschraubten Schutzschilden umschlossen, die nur die zum Messen erforderlichen Öffnungen enthalten. Die Bedampfung der Quarzplatte erfolgt mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von etwa 50 Å/sec durch einen eingebauten Ofen. Dieser enthält als Aufdampfquelle ein schmales Wolframband, das vor jeder Messung sorgfältig ausgeheizt wird. Die ganze Anlage wird durch eine Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert. Der Restgasdruck bleibt auch während der Verdampfung unter 10^{-6} Torr.

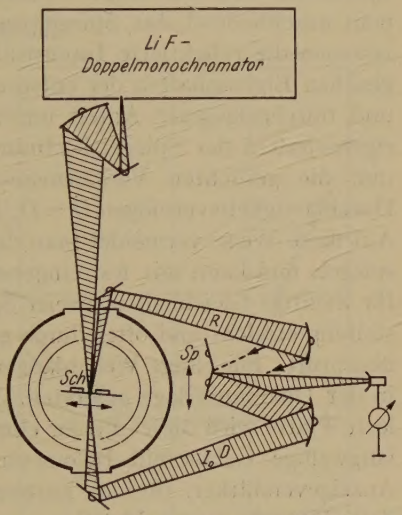

Fig. 1. Optische Anordnung zur Messung von Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit. *Sch* verschiebbarer Schichtträger am inneren Kühlbehälter; *Sp* verschiebbares Hilfsspiegelpaar. R, I_0, D bezeichnen die Wege des reflektierten, einfallenden und durchgelassenen Lichtes

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt nach dem Verfahren von Tolansky[16]. Dazu muß die Quarzplatte nach der Messung herausgenommen und mit einer undurchlässigen Silberschicht bedampft werden. Mittels einer halbdurchlässigen Platte wird sodann ein Interferenzstreifensystem erzeugt, in dem die Schichtbegrenzung durch eine Streifenverschiebung sichtbar wird. Durch Ausmessen dieser Stufe läßt sich die Schichtdicke bis 150 Å herab mit einer Genauigkeit von 10% bestimmen.

Die optische Anordnung ist in Fig. 1 skizziert. Als Lichtquelle dient ein Leiss-Doppelmonochromator mit LiF-Prismen in Verbindung mit einem Nernst-Stift bzw. einer Wolframlampe. Für Wellenlängen unterhalb 0,35 μ steht ein Zeiss-Monochromator mit Wasserstofflampe zur Verfügung. Zur Abbildung werden ausschließlich Spiegel benutzt, so daß die Justierung über den ganzen Wellenlängenbereich erhalten bleibt.

Der Austrittsspalt des Monochromators wird auf die Schicht abgebildet. Der Einfallswinkel bleibt dabei unter Berücksichtigung der

[16] Tolansky, S.: Nature, Lond. **152**, 722 (1943).

Bündelöffnung kleiner als 5°. Es kann daher noch mit senkrechtem Einfall gerechnet werden. An der Schicht wird das Bündel in einen reflektierten und einen durchgelassenen Anteil aufgeteilt, die beide bis zur Abbildung auf den Empfänger eine völlig symmetrische Anordnung von Hilfsspiegeln durchlaufen. Durch Verschieben des Schlittens im Kühltopf läßt man das Bündel nacheinander durch die leere Blende und durch die Schicht fallen. Man erhält damit die auffallende Intensität I_0 und die von der Schicht durchgelassene Intensität D_s. Verschiebt man anschließend das Spiegelpaar Sp, so gelangt statt der durchgelassenen die reflektierte Intensität R_s zum Empfänger. Bei paarweise gleichen Eigenschaften der entsprechenden Spiegel werden reflektierter und durchgelassener Anteil um den gleichen, durch die Reflexionseigenschaften der Spiegel bestimmten Faktor geschwächt. Wenn man nun die gesuchten Verhältnisse Reflexionsvermögen $R = R_s/I_0$ und Durchlässigkeitsvermögen $D = D_s/I_0$ bildet, fallen diese Faktoren heraus. Auf diese Weise vermeidet man die Benutzung eines geeichten Bezugsspiegels und kann mit fest eingebautem Empfänger arbeiten. Die hierfür wichtige Gleichheit je zweier Spiegel wurde durch gleichzeitige Herstellung erreicht und öfter durch gegenseitiges Austauschen der Spiegel überprüft. Für einige Wellenlängen im Infraroten können Absorptionen in der Quarzunterlage auftreten. Durch Differenzmessungen gegen die leere Platte wird dieser Fehler eliminiert. Als Empfänger dient für das langwellige Gebiet ein Bolometer für Wechsellicht mit zugehörigem Anzeigeverstärker, für das kurzwellige die Multiplier-Anordnung vom Zeiss-Monochromator M 4 Q.

Der mittlere Fehler für die Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen liegt bei etwa 1%. Die Ergebnisse an verschiedenen Schichten im gleichen Wellenbereich schwanken um etwa 5%. Für jede Substanz wird hier von mehreren Meßreihen jeweils eine wiedergegeben.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von SENNET und SCOTT[17] zeigen den Einfluß von Aufdampfgeschwindigkeit und Dicke auf die Struktur von Metallschichten. Um eine gleichmäßige Massenbelegung zu erhalten, ist es danach günstig, beide möglichst groß zu wählen. Die obere Grenzdicke, bei der noch Durchlässigkeitsmessungen im langwelligen Gebiet möglich sind, liegt bei etwa 400 Å. Für die folgenden Messungen wird daher der Dickenbereich von 200 bis 300 Å eingehalten.

4. Ergebnisse

Aus den zu Beginn erwähnten Arbeiten ist bekannt, daß Wismut besonders interessante Eigenschaften aufweist. Im amorphen Zustand wird es — im Gegensatz zum normalen Zustand — supraleitend und hat

[17] SENNET, R.S., u. G.D. SCOTT: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 (1950).

einen sehr kleinen Restwiderstand. Bei etwa 20 °K genügt die Temperaturbewegung, um die Störungen auszuscheiden. Man erhält dann das normale Wismut. Daß sich diese Umwandlung auch optisch bemerkbar macht, fand schon ZAVARITSKY[18], der dabei einen Farbumschlag beobachtete.

In Fig. 2 ist das Ergebnis der Messungen an Wismut dargestellt. Aufgetragen ist im linken Bild das Reflexionsvermögen, im rechten die Durchlässigkeit, bezogen auf die einfallende Intensität, beides über der

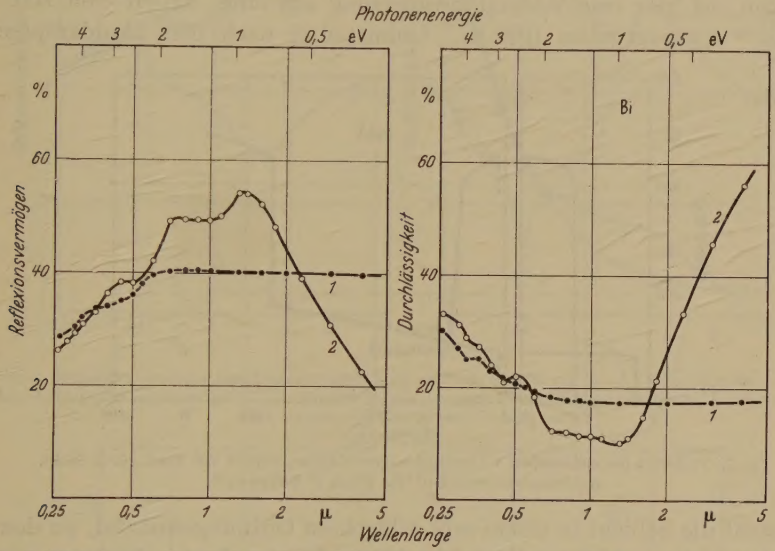

Fig. 2. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Wismut-Schicht von 200 Å Dicke. Kurven *1* nach dem Aufdampfen gemessen bei 12 °K. Kurven *2* nach Tempern bis 90 °K gemessen bei 20 °K

Wellenlänge im logarithmischen Maßstab. Die Kurven 1 (schwarze Meßpunkte) sind unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 12 °K gemessen worden. Sie geben also das optische Verhalten des Wismut im amorphen Zustand wieder. Beide Kurven erreichen schon am Anfang des sichtbaren Gebietes einen konstanten Wert, den sie für alle längeren Wellen beibehalten. Diesem horizontalen, strukturlosen Verlauf entspricht die metallisch graue Farbe der Schicht.

Nach Erwärmen auf Temperaturen über 20 °K mißt man einen ganz anderen Verlauf, dargestellt durch die hellen Meßpunkte (Kurven 2). Zunächst erkennt man im Sichtbaren einen Anstieg des Reflexionsvermögens, der die Verfärbung der Schicht erklärt. Ins Infrarote hinein setzt er sich fort und erreicht dort ein Maximum[19]. Dem Anstieg unterlagert sind zwei kleine Maxima, die sich als gut reproduzierbar erweisen.

[18] ZAVARITSKY, N.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **86**, 687 (1952).

[19] SEITZ, F.: Modern Theory of Solids, S. 656. New York 1940.

Mit weiter wachsender Wellenlänge fällt das Reflexionsvermögen stark ab, um schließlich bei entsprechend steigender Durchlässigkeit unter die Werte des gestörten Zustandes zu sinken. Die bereits erwähnten Reflexionsmessungen von SUHRMANN und BARTH[9] erstrecken sich nicht auf die stark gestörte Form und nicht auf das infrarote Spektralgebiet, stimmen aber im übrigen mit dem hier gefundenen Verlauf überein.

Ähnliche Umwandlungen wie am Wismut sind auch am Gallium gefunden worden. Als Beispiel, an dem solche Umwandlungen sichtbar werden, sei hier eine Widerstandsmessung aus einer Arbeit von BAUMANN[20] wiedergegeben (Fig. 3). Unmittelbar nach dem Aufdampfen

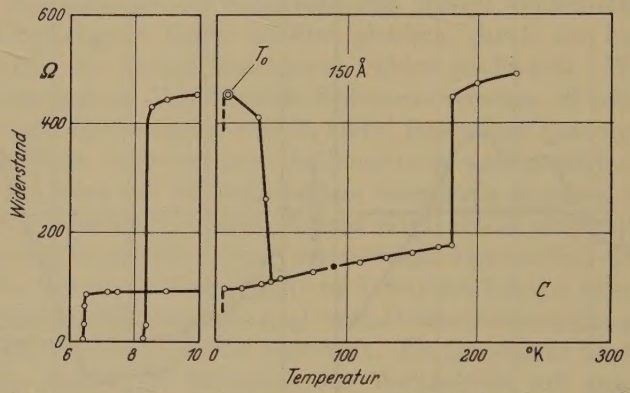

Fig. 3. Verhalten des elektrischen Widerstandes einer Gallium-Schicht von etwa 150 Å Dicke. Aufdampftemperatur 10 °K. (Nach F. BAUMANN[20])

entsteht die Schicht in einem sehr schlechten Ordnungszustand, zu dem ein hoher Restwiderstand gehört. Nach einem scharfen Widerstandsabfall, der das Ausscheiden von Störungen anzeigt, liegt Gallium in einer neuen Gitterform vor, die bis über 100 °K bestehen bleibt. Der bei weiterem Erwärmen auftretende Widerstandsanstieg ist mit einer zweiten Umwandlung verbunden, die auf das normale Gitter führt. Die Temperatur, bei der diese Änderungen stattfinden, hängt dabei stark von der Schichtdicke ab.

Die zugehörigen Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen sind in Fig. 4 dargestellt. Ähnlich wie beim Wismut zeigen die zum amorphen Zustand gehörigen Kurven 1 einen flachen, strukturlosen Anstieg bzw. Abfall, der hier erst an der langwelligen Grenze einen konstanten Wert erreicht. Beim Erwärmen der Schicht macht sich bei etwa 55 °K eine sprunghafte Änderung der optischen Eigenschaften bemerkbar (Kurve 2). Dabei übersteigt das Reflexionsvermögen oberhalb von 2 μ die Werte der gestörten Form erheblich, während die Durchlässigkeit noch unter diese absinkt. Zwischen 0,6 und 2 μ findet man schwach

[20] BAUMANN, F.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen **15**, 285 (1956).

ausgeprägte Selektivitäten, während sich im kurzwelligen kaum etwas ändert.

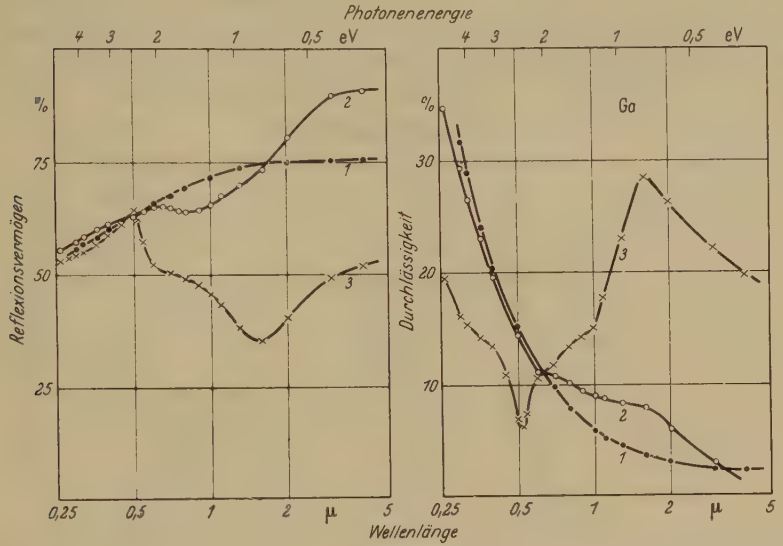

Fig. 4. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Gallium-Schicht von 300 Å Dicke. Kurven *1* nach dem Aufdampfen gemessen bei 12 °K. Kurven *2* nach Tempern bis 90 °K gemessen bei 20 °K. Kurven *3* nach Tempern bis 200 °K gemessen bei 20 °K

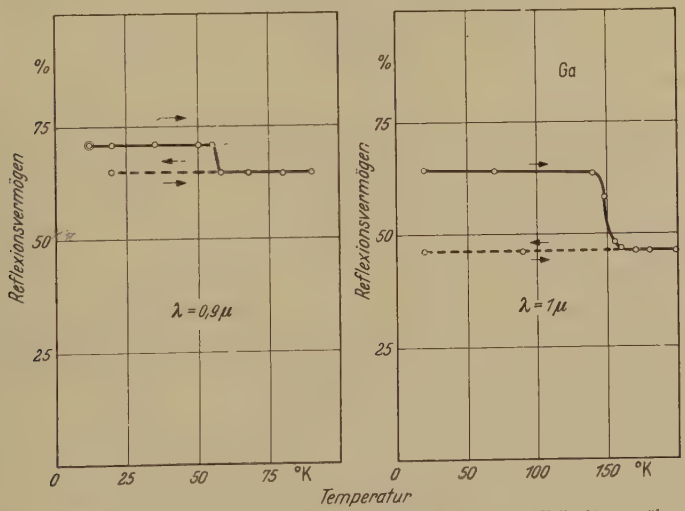

Fig. 5. Änderung des Reflexionsvermögens von Gallium bei fester Wellenlänge während der Umwandlungen beim Tempern. Aufdampftemperatur 12 °K, Schichtdicke 300 Å

Auch die zweite Umwandlung wirkt sich sehr stark auf das optische Verhalten aus, wie die Kurven 3 zeigen. Man findet einen ganz neuen

Kurvenverlauf mit deutlichen Strukturen im ganzen Meßbereich und besonders großen Veränderungen bei langen Wellen.

In Fig. 5 ist noch einmal das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer festen Wellenlänge gezeigt. Man erkennt, daß sich das Reflexionsvermögen ebenso wie der Widerstand in Fig. 3 jeweils in einem engen Temperaturintervall sprunghaft ändert.

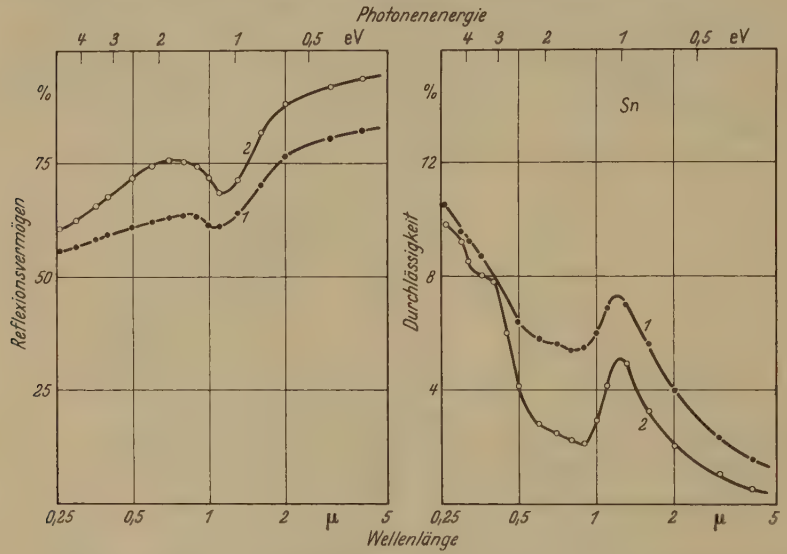

Fig. 6. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Zinn-Schicht von 250 Å Dicke. Kurven *1* nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven *2* nach Tempern bis 250 °K gemessen bei 20 °K

Bei Wismut und Gallium treten besonders starke Abweichungen von den normalen Eigenschaften auf. Keineswegs verhalten sich alle Metalle so. Wie Elektronenbeugungsaufnahmen[6] und Widerstandsmessungen[2] zeigen, bleibt z. B. bei abschreckender Kondensation von reinem Zinn der kristalline Aufbau der Schichten erhalten.

In Übereinstimmung damit stehen die optischen Messungen in Fig. 6. Man erkennt an Kurve 1 ein verringertes Reflexionsvermögen sowie Verbreiterungen der vorhandenen Selektivitäten, sonst aber den gleichen Verlauf wie nach dem Tempern (Kurve 2). Die Änderungen der Eigenschaften beim Erwärmen erfolgen hier stetig über den ganzen Temperaturbereich verteilt und nicht in Form von plötzlichen Umwandlungen.

Wie von HILSCH und SCHERTEL[21] gefunden wurde, läßt sich auch Zinn durch Zusatz von Kupfer in amorpher Form erhalten. Elektronenbeugungsaufnahmen[6] solcher Zinn-Kupfer-Schichten zeigen eine ähnlich starke Verbreiterung der Ringe wie man sie am Wismut findet. Man

[21] SCHERTEL, A.: Phys. Verh. **2**, 102 (1951).

wird danach wieder eine stärkere Abweichung vom normalen optischen Verhalten zu erwarten haben.

In Fig. 7 ist das Ergebnis dargestellt. Die beim reinen Zinn auch im gestörten Zustand noch vorhandenen Strukturen der Meßkurven sind hier verschwunden. Man erhält einen flachen Verlauf der Reflexions- und Durchlässigkeitskurven, wie er ähnlich beim gestörten

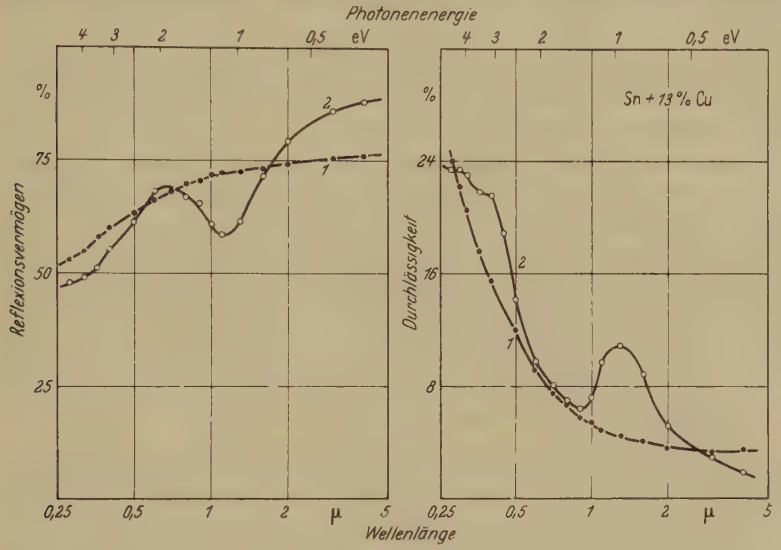

Fig. 7. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Zinn-Schicht mit 13 Atom-% Kupferzusatz von 230 Å Dicke. Kurven *1* nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven *2* nach Tempern bis 250 °K gemessen bei 20 °K

Gallium zu finden ist: Ein konstanter Wert dieser Größe wird allerdings nicht mehr innerhalb des benutzten Wellenlängenbereiches erreicht.

Beim Erwärmen der Schicht findet hier, wieder dem Wismut und Gallium ähnlich, ein plötzliches Ausscheiden der Störungen in einem engen Temperaturbereich statt. Damit verbunden ist eine entsprechende Veränderung des optischen Verhaltens, und man erhält den zum kristallinen Zinn gehörigen Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit.

Die hier wiedergegebenen Ergebnisse am Zinn stimmen nicht mit den Messungen Smakulas[22] überein. Unter seinen Herstellungsbedingungen bei Zimmertemperatur kondensierte Schichten weisen einen starken Abfall der Durchlässigkeit zu kurzen Wellen hin auf. Das läßt vermuten, daß hier infolge von Grobkristallisation eine Lichtstreuung auftritt, die die ursprünglichen Eigenschaften der Schicht überdeckt. Ein solcher Verlauf läßt sich nicht durch Tempern von Schichten

[22] Smakula, A.: Z. Physik **88**, 114 (1934).

niedrigerer Herstellungstemperatur erreichen und daher auch nicht durch den Einfluß von Gitterstörungen erklären.

Als letztes sei im folgenden das Silber besprochen, dessen elektrische und optische Eigenschaften an sich schon häufig untersucht wurden. Es sind jedoch nur wenige Arbeiten bekannt, die sich mit stark gestörten Schichten befassen. Elektronenbeugungsaufnahmen[23] an abgeschreckt kondensierten Silberschichten zeigen eine Verbreiterung der

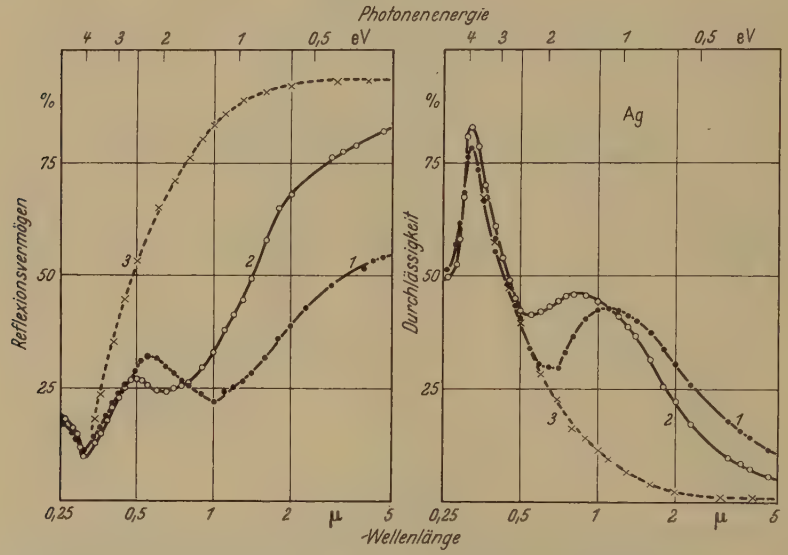

Fig. 8. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit einer Silber-Schicht von 200 Å Dicke. Kurven *1* nach dem Aufdampfen gemessen bei 20 °K. Kurven *2* nach Tempern bis 350 °K gemessen bei 20 °K. Die Kurven *3* geben das Verhalten einer Schicht gleicher Dicke wieder, die bei Zimmertemperatur aufgedampft und gemessen wurde

Ringe, Widerstandsmessungen[24] ergeben eine entsprechende Erhöhung des Restwiderstandes. Dieses Verhalten ähnelt dem des reinen Zinn. Anders als dort erkennt man jedoch in Fig. 8, daß sich die Fehlordnung beim Silber in besonderer Weise auf die optischen Eigenschaften auswirkt.

Unmittelbar nach dem Aufdampfen findet man eine ausgeprägte Bande bei 0,55 μ in Reflexion und etwas langwelliger in Durchlässigkeit ein Minimum. Beim Tempern der Schicht erfolgt ein stetiger, aber bis 350 °K nicht vollständiger Abbau der Bande. Gleichzeitig steigt die Reflexion, bzw. sinkt die Durchlässigkeit im Infraroten.

Nahezu keinen Einfluß des Temperns bis 350 °K stellt man am kurzwelligen Ende fest. Im Bereich der Reflexionslücke bei 0,32 μ ergibt

[23] HASS, G.: Naturwiss. **25**, 232 (1937).

[24] SUHRMANN, R., u. G. BARTH: Phys. Z. **35**, 971 (1934).

sich ein interessanter Vergleich mit der Temperaturabhängigkeit, die von Joos und Klopfer[25] an ungestörten Silberschichten besonders sorgfältig untersucht wurde. Dabei zeigt sich, daß die durch thermische Gitterschwingungen hervorgerufene Unordnung die gleiche Wirkung auf die optischen Eigenschaften ausübt, wie die bei niedrigen Temperaturen eingefrorenen Gitterstörungen. Ein ähnliches Verhalten ist bereits von den Alkalihalogeniden bekannt und dort eingehend untersucht worden[26].

Das von Suhrmann und Barth[24] gemessene Reflexionsvermögen abschreckend kondensierter Silberschichten stimmt im wesentlichen mit dem in Fig. 8 gezeigten überein. Zu bemerkenswert ähnlichen Ergebnissen gelangen Sennet und Scott[18] an sehr dünnen, aber bei Zimmertemperatur aufgedampften Silberschichten.

Außerdem ist noch eine gestrichelte Kurve eingezeichnet, die an einer bei Zimmertemperatur hergestellten, dickeren Schicht aufgenommen ist. Man sieht keine Andeutung einer Bande mehr, der Verlauf entspricht dem, der aus früheren Messungen bekannt ist[11–13]. Der Einfluß der Störungen ist hier also geringer als in einer bis zur etwa gleichen Temperatur getemperten Schicht niedrigerer Herstellungstemperatur.

5. Diskussion

Die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Eigenschaften fester Körper wird durch die verschiedenen Bindungsarten ihrer Elektronen bestimmt. Im hier benutzten Spektralbereich erfaßt man einerseits die in den oberen Energiezuständen gebundenen Elektronen, andererseits die im ganzen Metall frei beweglichen Leitungselektronen. Die gebundenen Elektronen weisen entsprechend ihrer Bindungsenergie Eigenfrequenzen auf, die sich durch mehr oder weniger ausgeprägte Strukturen in den Meßkurven bemerkbar machen. Die Leitungselektronen haben wegen ihrer freien Beweglichkeit keine Resonanzfrequenzen, sondern ergeben einen weiten Bereich starker Reflexion und entsprechend geringer Durchlässigkeit im Infraroten. Oberhalb einer langwelligen Grenze, die zwischen 1 und 100 μ liegen kann, findet man für alle Metalle einen sehr einfachen Verlauf: Für dünne Schichten wird das Reflexions- und Durchlässigkeitsvermögen unabhängig von der Wellenlänge[27,28]. In diesem Gebiet ist die Frequenz des eingestrahlten Lichtes kleiner als die mittlere Stoßfrequenz* der Leitungselektronen geworden[29].

* Zahl der Stöße/Zeit.

[25] Joos, G., u. A. Klopfer: Z. Physik **138**, 251 (1954).
[26] Hilsch, R., u. W. Martienssen: **7**, 480 (1958) Nuovo Cim. Suppl. 2.
[27] Woltersdorf, W.: Z. Physik **91**, 230 (1934).
[28] Mayer, H.: Physik dünner Schichten, S. 160. Stuttgart 1950.
[29] Seitz, F.: Modern Theory of Solids, S. 638ff. New York 1940.

Für die meisten Metalle existiert ein breites Übergangsgebiet, in dem die Eigenabsorptionen gebundener Elektronen dem gleichmäßigen Untergrund der freien Elektronen überlagert sind. Die Lage dieses Übergangsgebietes ist für die verschiedenen Metalle sehr unterschiedlich. Das Verhalten eines guten Metalles, wie z.B. Silber, wird bis zu relativ kurzen Wellen von den freien Elektronen bestimmt. Weniger ausgeprägte Metalle, wie z.B. das normale Wismut, weisen noch weit im Infraroten Resonanzen gebundener Elektronen auf. Der Einfluß der Fehlordnung auf die freien Elektronen wird daher mit wachsender Wellenlänge, der auf die gebundenen mit abnehmender deutlicher erkennbar sein.

Allen hier untersuchten Metallen gemeinsam ist der mit abnehmender Wellenlänge geringer werdende Unterschied zwischen gestörten und ungestörten Schichten. Die durch die Fehlordnung erreichbaren Energieänderungen sind demnach klein gegen die auf der kurzwelligen Seite des Spektrums wirksamen Bindungsenergien. Mit wachsender Wellenlänge erfaßt man schwächer gebundene Elektronen, so daß der Einfluß der Störstellen mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Dem entsprechen die sehr viel stärkeren Unterschiede in den Spektren auf der langwelligen Seite.

Am Beispiel des Wismut erkennt man unmittelbar nach dem Aufdampfen einen weitgehend konstanten Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit. Gerade im gestörten Zustand erhält man also ein für gute Metalle typisches optisches Verhalten. Das weist auf grundlegende Änderungen der Eigenschaften des Wismut hin. Nach dem Erwärmen findet man ein ganz anderes Spektrum. Es treten im ganzen Bereich ausgeprägte Selektivitäten* durch gebundene Elektronen auf. Das von freien Elektronen hervorgerufene Reflexionsvermögen liegt erheblich unter dem der gestörten Schicht, wie man aus dem starken Abfall an der langwelligen Grenze erkennen kann.

Dieses Verhalten läßt sich so deuten, daß hier weniger freie Ladungsträger für die Ausbildung der Reflexion zur Verfügung stehen und somit ein entsprechend größerer Anteil des Lichtes durchgelassen wird. Im Einklang hiermit stehen Hall-Effekt-Messungen von BUCKEL[4], die im gestörten Wismut eine 10^3-fach kleinere Hall-Konstante liefern als im getemperten.

Beim Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 steigt in Fig. 2 das Durchlässigkeitsvermögen noch stärker, als es sich aus der Abnahme des Reflexionsvermögens ergibt. Demnach muß dabei auch das Absorptionsvermögen $A = 1 - R - D$ der Schicht abgenommen haben. Man kann aus der erhöhten Absorption im gestörten Zustand schließen, daß die

* Deren Zuordnung zu bekannten Energiezuständen des Bi-Ions ist jedoch nicht ohne weiteres möglich.

Elektronen durch häufigere Stöße einen größeren Teil der eingestrahlten Energie an das Gitter abgeben als im ungestörten. Auch der konstante Verlauf von Reflexion und Durchlässigkeit bei schon relativ kurzen Wellen weist auf eine erhöhte Stoßzahl hin. Die Konstanz der Meßwerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge tritt, wie schon erwähnt, gerade dann auf, wenn die Stoßfrequenz größer als die Lichtfrequenz wird[28]. Übereinstimmend hiermit zeigen auch Elektronenbeugungsaufnahmen[6] an gestörtem Wismut eine außerordentlich starke Verwaschung der Ringe, was auf einen feinstkristallinen oder flüssigkeitsähnlichen Aufbau der Schicht schließen läßt.

Darüber hinaus ergeben Fourier-Analysen solcher Aufnahmen, daß gestörtes Wismut in der Nahordnung eine kubische Symmetrie aufweist, wie sehr viele Metalle[30]. In diesem Zustand hat es viel charakteristischere metallische Eigenschaften, als man sie vom normalen Halbmetall der 5. Gruppe des Periodischen Systems gewohnt ist. Diese Vorstellung wird durch die optischen Messungen bestätigt.

Das Verhalten des Gallium läßt sich auf einem ähnlichen Wege verstehen. Zunächst sei nur der Temperaturbereich bis 90 °K betrachtet. Ebenso wie bei Wismut weisen auch hier Elektronenbeugungsaufnahmen[6] auf einen amorphen Aufbau der Schicht bei 12 °K hin. Dieser geht unter Ausscheiden von Störungen in einen kristallinen Zustand über, was man am Auftreten von scharfen Reflexionen eines neuen, bisher unbekannten Galliumgitters erkennt.

Im optischen Bild entspricht dem der Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 in Fig. 4. Man findet an der langwelligen Grenze eine Zunahme des Reflexionsvermögens, während sich die Durchlässigkeit dagegen nur unwesentlich ändert. Die erhöhte Reflexion ist danach vorwiegend durch eine Verringerung des Absorptionsvermögens der Schicht bedingt. Im übrigen Bereich bleiben auch die Unterschiede des Reflexionsvermögens nur klein. Der Einfluß der Störungen äußert sich lediglich in einer gleichmäßigen Verflachung der in der Kurve 2 erkennbaren Strukturen.

Die Deutung dieses Befundes geht von der feinen Aufteilung der Schicht aus. Ein merkbarer Anteil der Gitterbausteine wird eine von der normalen abweichende Umgebung besitzen und mit entsprechend verschobenen Resonanzfrequenzen der gebundenen Elektronen zum optischen Verhalten beitragen. Eine Überlagerung der durch die Fehlordnung sehr unterschiedlich beeinflußten Frequenzen kann die gefundene Verbreiterung bewirken. Da im Ganzen gesehen jedoch keine so starke Änderung wie beim Wismut auftritt, wird man annehmen können, daß die Nahordnung hier beim Übergang von 12 °K nach

[30] Richter, G., u. S. Steeb: Naturwiss. **45**, 512 (1958).

90 °K erhalten bleibt und auch keine so starke Änderung der Elektronenzahl vorliegt.

Weitere Erwärmung über 90 °K hinaus führt bei einer Temperatur, deren Wert stark von der Schichtdicke abhängt[20], zu einer zweiten plötzlichen Veränderung der Schichteigenschaften. Wie Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen, handelt es sich hierbei nicht mehr um Einflüsse von Gitterstörungen, sondern um eine Umwandlung der Gitterstruktur. Hier erfolgt ein Eingriff in die Nahordnung, bei der man mit wesentlich stärkeren Änderungen des optischen Verhaltens im ganzen Meßbereich rechnen kann. Dem entspricht in Fig. 4 der Übergang von Kurve 2 nach Kurve 3. Man erhält für das neu entstandene, normale Galliumgitter eine ganz andere Form der Reflexions- und Durchlässigkeitskurven.

Widerstands- und Hall-Effekt-Messungen lassen nach dieser Umwandlung eine verkleinerte Elektronenzahl erwarten. Übereinstimmend damit findet man im optischen Bild auf der langwelligen Seite ein stark verringertes Reflexionsvermögen bei gleichzeitig entsprechend erhöhter Durchlässigkeit.

Wismut und Gallium stellen in ihrem Verhalten im gestörten Zustand zwei Ausnahmen mit besonders interessanten Eigenschaften dar. Ein Metall wie das reine Zinn wird durch die abschreckende Kondensation weit weniger stark beeinflußt. So weisen z.B. Elektronenbeugungsaufnahmen unmittelbar nach der Kondensation noch alle Ringe auf, wenn auch etwas verbreitert. Es liegt hier durchaus noch im kristallinen Aufbau vor, und die geringeren Unterschiede im Spektrum sind daher verständlich. Insbesondere erkennt man in Fig. 6, daß entsprechend der unveränderten Gitterstruktur die für das Zinn typischen Selektivitäten auch im gestörten Zustand erhalten bleiben.

Durch gleichzeitige Kondensation von Kupfer läßt sich die Kristallisation soweit behindern, daß man eine ähnlich hohe Fehlordnung der Schicht wie beim Gallium erreicht. Dementsprechend zeigt eine Zinn-Kupfer-Schicht in Elektronenbeugungsaufnahmen, Widerstandsmessungen und optischen Eigenschaften ein Verhalten, das dem des Galliums unterhalb von 90 °K sehr ähnlich ist. Aus diesem Grunde wird man hier die gleiche Deutung wie beim Gallium zugrundelegen können.

Wie bereits früher angedeutet wurde, lassen Strukturuntersuchungen[23] an abschreckend kondensierten Silberschichten einen ähnlich schwachen Einfluß der Fehlordnung erwarten wie beim Zinn. Dem entspricht die geringe Änderung des optischen Verhaltens unterhalb von 0,5 μ Wellenlänge.

Anders verhält sich das Silber bei längeren Wellen. Man findet dort eine charakteristische Bande, die im gestörten Zustand besonders

ausgeprägt ist und beim Tempern langsam verschwindet. Ihr Auftreten muß daher unmittelbar mit der Fehlordnung der Schicht zusammenhängen.

Ähnliche Formen des Reflexionsvermögens zeigen sehr dünne oder sehr langsam aufgedampfte Schichten[31]. Beide Fälle sind von SENNET und SCOTT[17] elektronenmikroskopisch untersucht worden und lassen übereinstimmend einen Aufbau aus separaten Teilchen erkennen, wie er für Kolloide typisch ist. Solche Kolloidschichten können nach Theorien von MIE[32] und MAXWELL-GARNETT[33] zu Resonanzerscheinungen Anlaß geben und dadurch zu besonderen optischen Eigenschaften führen.

Infolgedessen wird man auch das Verhalten des gestörten Silbers in der Weise zu deuten versuchen, daß die Schicht teilweise in einem aufgelockerten, kolloidartigen Zustand vorliegt, der durch die tiefe Temperatur stabilisiert wird. Mit wachsender Beweglichkeit beim Erwärmen lagern sich die Kolloidteilchen an darüberliegende zusammenhängende Bereiche an, so daß allmählich eine homogenere Schicht entsteht. Die Elektronen der Kolloidteilchen können nunmehr zur Leitfähigkeit beitragen. Dadurch wird sich das von freien Elektronen bestimmte Reflexionsvermögen im langwelligen besser ausbilden und die Durchlässigkeit der Schicht infolgedessen abnehmen. Gleichzeitig vermindert sich die Stoßfrequenz der Elektronen und damit das Absorptionsvermögen der Schicht. Daraus folgt, daß der Anstieg der Reflexion verstärkt und der Rückgang der Durchlässigkeit verkleinert wird (Fig. 8). Ebenso wie bei den vorangegangenen Beispielen läßt sich also auch beim Silber das optische Verhalten in qualitativer Übereinstimmung mit anderen Eigenschaften deuten.

Im letzten Kapitel werden, soweit möglich, aus den Meßwerten die optischen Konstanten berechnet, die die bisher gemachten Aussagen quantitativ ergänzen sollen.

6. Optische Konstanten

Zur Berechnung der optischen Konstanten n und k aus den Meßwerten Reflexionsvermögen R, Durchlässigkeit D und Schichtdicke d ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen diesen Größen erforderlich. Entsprechende Beziehungen lassen sich aus der elektromagnetischen Lichttheorie ableiten, führen aber auf sehr unübersichtliche, transzendente Endformeln[34]. Zu deren Lösung ist man auf zeitraubende

[31] SMAKULA, A.: Z. Physik **86**, 185 (1933).
[32] MIE, G.: Ann. d. Phys. **25**, 377 (1908).
[33] MAXWELL-GARNETT, J.C.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **205**, 237 (1906).
[34] MAYER, H.: Physik dünner Schichten, S. 144ff. Stuttgart 1950.

graphische Verfahren[13] oder die Benutzung einer Rechenmaschine angewiesen[35].

Da hier die Fragestellung weniger auf die Gewinnung bestmöglicher Werte der Konstanten, sondern mehr auf deren Änderung unter dem Einfluß starker Gitterstörungen gerichtet ist, werden im folgenden einfachere Näherungsformeln benützt. Solche wurden von WOLTER[36] und DAVID[37] durch Reihenentwicklung der strengen Formeln gewonnen und sind unter der Voraussetzung $d/\lambda \ll 1$ anwendbar. Mit dem Brechungsindex der Quarzunterlage n_3, dem Absorptionsvermögen $A = 1 - R - D$ und den oben angeführten Größen erhält man

$$n \cdot k = \frac{\lambda}{4\pi d} n_3 \frac{A}{D} \tag{1}$$

und unter Benutzung einer für $d/\lambda \ll 1$ gültigen Wolterschen Identität für das Reflexionsvermögen von der Unterlagenseite R':

$$R' = (1 - \sqrt{n_3 D})^2 \tag{2}$$

wird

$$\left.\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \frac{1 + n_3^2}{2} \pm \\ &\pm \frac{\lambda}{2\pi d} \sqrt{\frac{2n_3}{D}\left[R + 1 + n_3 D - 2\sqrt{n_3 D}\right] - \left(\frac{4\pi d}{\lambda} n k\right)^2 - (n_3 - 1)^2 + S} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

mit

$$S = \frac{1}{4}\left(\frac{4\pi d}{\lambda}\right)^4 (n k)^2 (n^2 - k^2 + n_3).$$

Der Summand S ist dabei zu vernachlässigen. Seine Abschätzung ergibt den durch Abbrechen der Reihenentwicklung entstehenden Fehler. Wegen der hier benutzten Schichtdicken von 20 bis 30 mμ wird der durch die Näherung bedingte Fehler für Wellenlängen über 800 mμ klein gegen die Meßfehler, so daß sich aus diesen Gleichungen leicht n und k im langwelligen Gebiet bestimmen lassen. Die Wahl des Wurzelvorzeichens bleibt dabei offen. Im allgemeinen ist $n < k$, so daß ein negatives Zeichen zur Übereinstimmung mit bekannten Werten führt. Lediglich bei Wismut, wo $n > k$ wird[38, 39], muß das Pluszeichen benutzt werden.

In einigen Fällen besonders starker Absorption versagt die Bestimmung der optischen Konstanten, der Wurzelausdruck wird imaginär.

[35] OLDHAM, M. S., L. G. MUNDIE, F. MATOSSI u. B. F. CHEYDLEUR: J. Opt. Soc. Amer. **40**, 544 (1950).

[36] WOLTER, H.: Z. Physik **105**, 269 (1937).

[37] DAVID, E. in F. GOOS: Z. Physik **106**, 606 (1937).

[38] SCHULZ, L. G.: J. Opt. Soc. Amer. **43**, 406 (1953).

[39] HODGSON, J. N.: Proc. Phys. Soc. Lond. B **67**, 269 (1954).

Zur Kontrolle ist für einen solchen Meßpunkt auch das strenge graphische Verfahren benutzt worden[13], das ebenfalls keinen Schnittpunkt und damit keine Lösung lieferte. Obgleich sich Meßfehler in Absorptionsgebieten mit $n \approx k$ besonders stark in der Rechnung auswirken, führen hier kleine Korrekturen an den Meßwerten, wie sie Goos[40] in einem ähnlichen Fall vornimmt, nicht zu einem reellen Ausdruck. Die dazu erforderlichen Änderungen müßten die Meßgenauigkeit erheblich überschreiten. Möglicherweise hat man es bei derartig starker Fehlordnung mit inhomogenen Schichten zu tun, sodaß n und k nicht mehr konstant

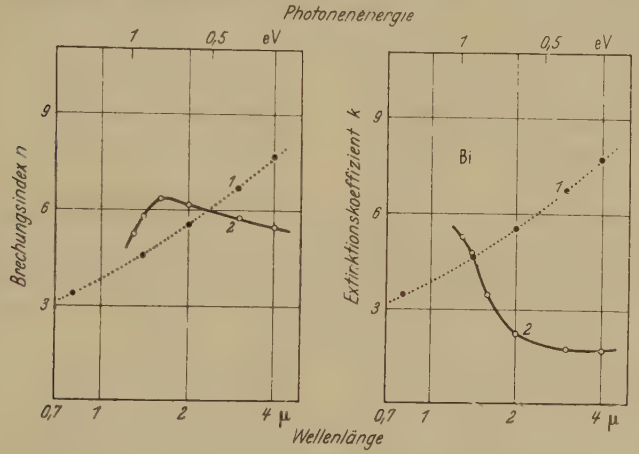

Fig. 9. Optische Konstanten von Wismut unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 12 °K (Kurven *1*) und nach Tempern bis 90 °K (Kurven *2*). Berechnet nach Fig. 2

sind und die hier benutzten Voraussetzungen ihre Gültigkeit verlieren. Um auch hier wenigstens zu einer Abschätzung von n und k zu gelangen, wird, wenn sich durch einen wellenlängenunabhängigen Verlauf von R und D[27,28] dafür eine gewisse Rechtfertigung ergibt, $n \approx k \approx \sqrt{nk}$ gesetzt. In den Fig. 9 und 10 ist das durch gestrichelte Kurven kenntlich gemacht.

Die Ergebnisse (Fig. 9 bis 13) lassen entsprechend dem Verhalten von Reflexion und Durchlässigkeit auch einen starken Einfluß der Fehlordnung auf die Werte der optischen Konstanten erkennen. Was sich in früheren Messungen[11,41] schon andeutete, tritt jetzt deutlich hervor: Im Gebiet der freien Elektronen bewirken Gitterstörungen eine Vergrößerung von n und eine Verkleinerung von k. Die Änderungen, die dabei durch den hohen Störstellengehalt erreicht werden, sind so stark, wie man sie bisher nur als „Anomalien" der optischen Konstanten bei

[40] Goos, F.: Z. Physik **106**, 606 (1937).

[41] Schulz, L. G., u. F. R. Tangherlini: J. Opt. Soc. Amer. **44**, 362 (1954).

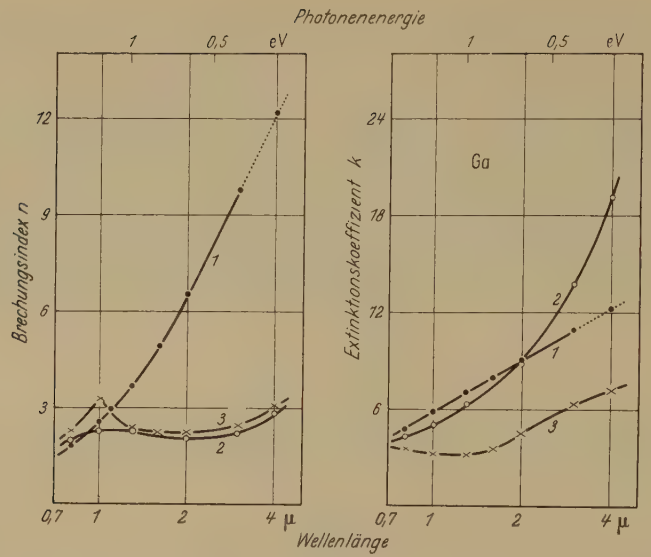

Fig. 10. Optische Konstanten von Gallium unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 12 °K (Kurven *1*), nach Tempern bis 90 °K (Kurven *2*) und nach Tempern bis 200 °K (Kurven *3*). Berechnet nach Fig. 4

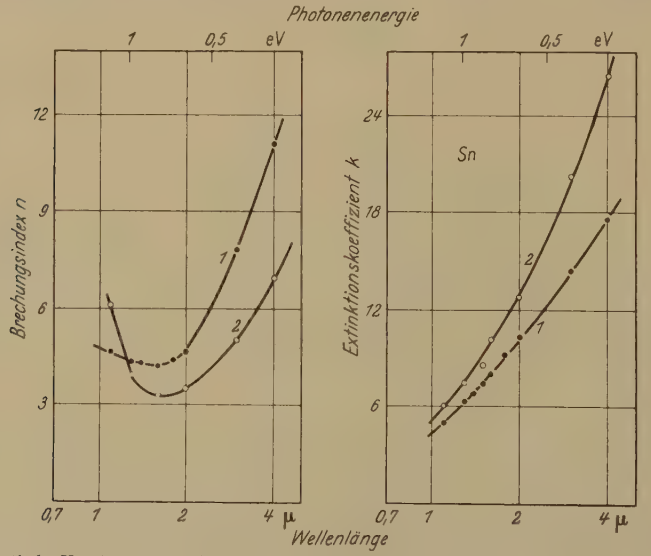

Fig. 11. Optische Konstanten von Zinn unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven *1*) und nach Tempern bis 250 °K (Kurven *2*). Berechnet nach Fig. 6

dünnsten Schichten kennt. Das abweichende Verhalten des Galliums zwischen 90 und 200 °K kann außer Betracht bleiben, weil der Sprung von n und k hier nicht durch Ausscheiden von Störungen, sondern durch die Umwandlung in einen anderen Gittertyp bedingt ist.

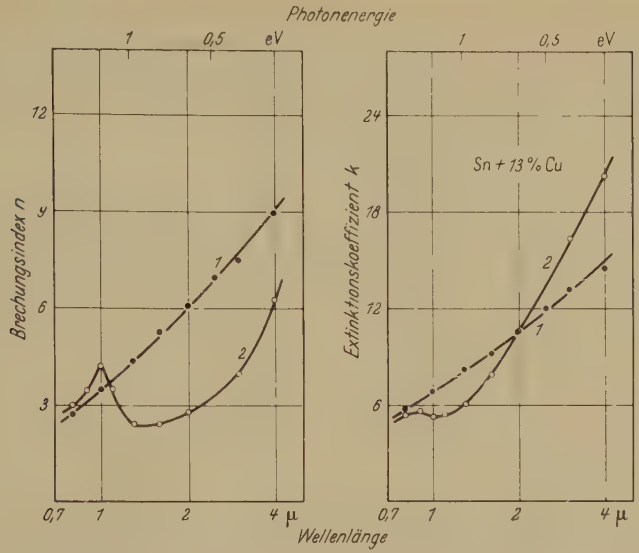

Fig. 12. Optische Konstanten von Zinn mit 13 Atom-% Kupferzusatz unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven *1*) und nach Tempern bis 250 °K (Kurven *2*). Berechnet nach Fig. 7

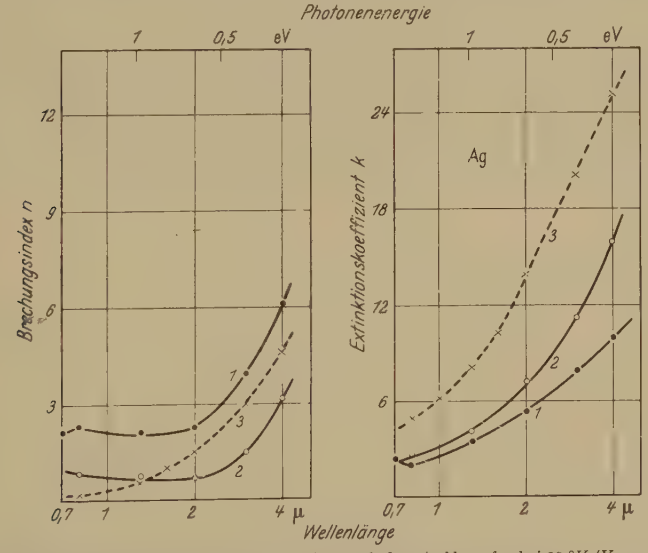

Fig. 13. Optische Konstanten von Silber unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 20 °K (Kurven *1*) und nach Tempern bis 350 °K (Kurven *2*). Die an einer bei Zimmertemperatur aufgedampften Schicht gewonnenen Werte werden durch die Kurven *3* dargestellt. Berechnet nach Fig. 8

In den optischen Konstanten schwächer ausgeprägt als in den Meßgrößen ist die für fehlgeordnetes Silber charakteristische Bande, deren Auftreten durch den aufgelockerten Zustand der Schicht erklärt wurde.

Verschiedentlich ist versucht worden, durch spezielle Annahmen über die Struktur in Anlehnung an die Theorie kolloidaler Metallösungen einen Zusammenhang zwischen den anomalen optischen Konstanten und dem Aufbau dünnster Schichten zu gewinnen[42,43]. Die Anwendung der einfachsten Vorstellungen auf abschreckend kondensierte Silberschichten ergibt im Falle der Mieschen Theorie keine Übereinstimmung, während das Maxwell-Garnettsche Modell unter Benutzung eines relativ kleinen Füllfaktors von 0,7 höchstens auf qualitative Übereinstimmung führt. Bessere Ergebnisse liefert eine Deutung von HAMPE[44], die als Modell Plasmaschwingungen freier Elektronen in Kolloidteilchen benutzt. Aus dem Maximum von nk erhält man hier unter der Voraussetzung $\varepsilon^{\text{Umgebung}} = 1$ einen wahrscheinlicheren Füllfaktor von 0,85. Eine quantitative Erklärung des Verhaltens gestörter Schichten auf Grund der einfachen Vorstellung kolloidaler Metallschichten ist jedoch kaum zu erwarten, da die Strukturen der fehlgeordneten Schichten sicherlich komplizierter sind.

Bisher ist durch die elektromagnetische Lichttheorie die Verbindung zwischen den gemessenen Intensitäten und den optischen Materialkonstanten n, k hergestellt worden. Im folgenden soll versucht werden, die optischen Konstanten zu den mikroskopischen Eigenschaften der Elektronen, nämlich ihrer Konzentration und ihrer Stoßfrequenz in Beziehung zu setzen, und daraus Aussagen über die Änderung dieser Eigenschaften beim Ausscheiden von Gitterstörungen zu gewinnen. Der dafür benötigte Zusammenhang wird aus dem Drude-Zener-Kronigschen Modell[29] abgeleitet, dem die Bewegungsgleichung freier Elektronen zugrundeliegt[45]:

$$m\ddot{y} + 2\pi m\gamma\dot{y} = -eE_0 e^{2\pi i\nu t}. \tag{4}$$

Man erhält dann die folgenden Beziehungen

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{Ne^2}{\pi m}\,\frac{1}{\nu^2+\gamma^2}, \tag{5}$$

$$nk = \frac{1}{2}\,\frac{\gamma}{\nu}\,\frac{Ne^2}{\pi m}\,\frac{1}{\nu^2+\gamma^2}. \tag{6}$$

Darin ist N die Zahl der freien Elektronen pro Volumen, ν die Lichtfrequenz, e/m die spezifische Elektronenladung, $\frac{1}{2\pi\gamma}$ die mittlere Stoßzeit und $\nu' = \sqrt{\frac{Ne^2}{\pi m}}$ die Plasmaresonanzfrequenz der freien Elektronen.

Für den hier untersuchten Bereich sind hauptsächlich zwei Fälle interessant, für die sich diese Gleichungen vereinfachen lassen:

[42] SCHOPPER, H.: Fortschr. Phys. **2**, 275 (1954).
[43] HEAVENS, O. S.: Optical Properties of Thin Solid Films, S. 201. London 1955.
[44] HAMPE, W.: Z. Physik **152**, 476 (1958).
[45] SCHULZ, L. G.: Adv. Phys. **6**, 102 (1957).

1. $\gamma \ll \nu \ll \nu'$ ist meist im kurzwelligen infraroten und im sichtbaren Spektralbereich erfüllt und führt auf

$$n^2 - k^2 = 1 - \frac{N e^2}{\pi m} \frac{1}{\nu^2}, \tag{7}$$

$$n k = \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\nu^3} \frac{N e^2}{\pi m}. \tag{8}$$

2. $\nu \ll \gamma$ ist entweder bei genügend langen Wellen oder in besonders stark gestörten Schichten gültig. Damit wird

$$n = k = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\nu}} \tag{9}$$

wobei

$$\sigma_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{N e^2}{\pi m}. \tag{10}$$

Man hat nun die Möglichkeit, allein aus optischen Messungen N und γ getrennt voneinander zu bestimmen[46]. Da im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Veränderungen der Größen unter dem Einfluß starker Gitterfehlordnung interessieren, werden im folgenden aus Gl. (7) die Verhältnisse der Elektronenkonzentrationen N_1 im fehlgeordneten zu N_2 im ausgetemperten Zustand gebildet. Eventuelle Änderungen der effektiven Elektronenmasse bleiben dabei unberücksichtigt. Die Ergebnisse sind in der vierten Spalte der Tabelle für die verschiedenen Metalle zusammengestellt.

Die entsprechenden relativen Änderungen von γ lassen sich aus Gl. (8) unter Benutzung der oben erwähnten Werte für N_1/N_2 berechnen und sind in Spalte 5 aufgeführt.

Tabelle. *Vergleich von Konzentrationen und Stoßfrequenzen freier Elektronen aus gestörten* (1) *und ungestörten* (2) *Metallschichten*

Metall	kondensiert bei °K	getempert bis °K	Konzentration N_1/N_2 aus (7)	Stoßfrequenz γ_1/γ_2 aus (8)	Leitfähigkeit	
					$(\sigma_1/\sigma_2)_{opt}$ aus (10)	$(\sigma_1/\sigma_2)_{el}$
Ag . . .	20	350	0,43	4,9	0,085	0,12[24]
Sn . . .	20	250	0,47	2,7	0,2	0,14[3]
Sn + Cu	20	250	0,46	4,6	0,15	0,15[6]

Mit Hilfe dieser beiden optisch gemessenen Größen erhält man aus Gl. (10) das Leitfähigkeitsverhältnis (Spalte 6). Dieses kann man nun mit Ergebnissen vergleichen, die von anderen Autoren aus Messungen der Gleichstromleitfähigkeit gewonnen wurden. Spalte 7 enthält solche rein elektrischen Werte mit dem zugehörigen Literaturhinweis.

[46] Ginsburg, W. L., u. G. P. Motulewitsch: Fortschr. Phys. **3**, 309 (1955).

Auffallend ist die große Erhöhung der Stoßfrequenz im gestörten Silber, die man nach den vorliegenden Elektronenbeugungsaufnahmen[23] nicht erwarten würde. Eine mögliche Erklärung wäre die, daß die Fehlordnung dort vorwiegend aus einzelatomaren Störzentren besteht, die sich in der Elektronenbeugung weniger bemerkbar machen.

Für die amorphen Ga- und Bi-Schichten sind die Voraussetzungen der Gl. (7) und (8) nicht mehr erfüllt, es gilt hier schon annähernd Gl. (9). Ein Vergleich der bei 2 μ gemessenen n-Werte mit den aus der Gleichstromleitfähigkeit berechneten ergibt für Gallium $n^{\mathrm{opt}} = 12{,}2$; $n^{\mathrm{el}} = 11{,}5$[20], und für Wismut $n^{\mathrm{opt}} = 5{,}5$; $n^{\mathrm{el}} = 6{,}9$[2].

Die Übereinstimmung der unabhängig voneinander gefundenen Ergebnisse ist zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß das zugrundegelegte einfache Modell freier Elektronen das Verhalten der stark gestörten und auch der mehrwertigen Metalle sicherlich nur näherungsweise beschreibt.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. R. HILSCH für die Anregung und Förderung dieser Arbeit. Herrn Dozent Dr. W. BUCKEL und Herrn Privatdozent Dr. W. MARTIENSSEN danke ich sehr für viele Hinweise und Diskussionen.

Außerdem dankt Professor HILSCH der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln aus dem Schwerpunktprogramm „Metallphysik" und ebenso der Research Corporation.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Am 9. August 1929 wurde ich, Jörg Ulrich Hasse, deutscher Staatsangehörigkeit, als Sohn des Oberleutnants Ulrich Hasse in Neumünster/Holstein geboren.

Der Beruf meines Vaters brachte häufige Versetzungen mit sich, sodaß ich die Volksschule öfter wechseln mußte, bis wir 1937 nach Göttingen zogen.

Ab 1940 besuchte ich die Oberschule für Jungen in Ettal/Obb. und in Göttingen, wo ich 1949 das Abitur machte.

Nach halbjähriger Praktikantenzeit in einem Forschungslaboratorium in Neumünster wurde ich zum Physikstudium an der Universität Göttingen zugelassen. Hier waren meine Lehrer die Professoren Hilsch, Pohl, Meyer, Becker, Kopfermann, Goubeau, Bartels, Kaluza. Nach einer experimentellen Arbeit im 1. Physikalischen Institut unter der Leitung von Prof. Dr. R. Hilsch legte ich 1956 die Diplomprüfung ab. Seit der Zeit bin ich im gleichen Institut an meiner Doktorarbeit tätig.